

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 62181360 A

(43) Date of publication of application: 08.08.87

(51) Int. Cl

C08L101/00
C07D249/20
C08F220/02
C08F222/00
C08L 25/04
C08L 27/06

(21) Application number: 61022620

(71) Applicant: ADEKA ARGUS CHEM CO LTD

(22) Date of filing: 04.02.86

(72) Inventor: NISHIMURA JUN

(54) HIGH POLYMER MATERIAL COMPOSITION
HAVING IMPROVED LIGHT STABILITY

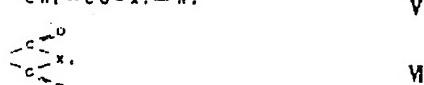
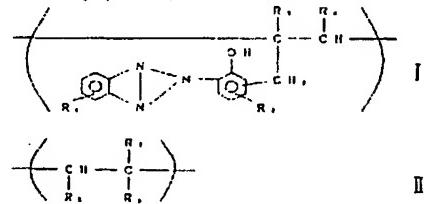
etc.,) and 500W50,000mol.wt.

(57) Abstract:

PURPOSE: A high polymer material composition having improved light stability, obtained by blending a high polymer material with a copolymer of a specific benzotriazole monomer and an α,β -unsaturated carboxylic acid compound.

CONSTITUTION: A composition obtained by blending 100pts.wt. high polymer material with 0.001W5pts.wt. copolymer which is obtained by polymerizing a 2-(2-hydroxy-3-allyl-5-substituted phenyl)benzotriazole compound with an α,β -unsaturated carboxylic acid compound by the use of an organic peroxide, etc., and has a repeating unit shown by formula I (R_1 is H, halogen or alkyl; R_2 is alkyl or aralkyl; R_3 and R_4 are H or alkyl) and a repeating unit shown by formula II (R_5 is H, alkyl or group shown by formula III; R_6 is group shown by formula III or formula IV; R_7 is H, alkyl, group shown by formula III or formula V; R_5 and R_6 may be bonded to form group shown by formula VI; X_1 and X_2 are O or group shown by formula VII; R_8 and R_9 are H, alkyl,

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio



⑱ 公開特許公報 (A)

昭62-181360

⑲ Int.Cl.

C 08 L 101/00
 C 07 D 249/20
 C 08 F 220/02
 222/00
 C 08 L 25/04
 27/06

識別記号

L S Y

庁内整理番号

A-7445-4J

⑳ 公開 昭和62年(1987)8月8日

L D T
L E R7602-4J
7602-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

㉑ 発明の名称 光安定性の改良された高分子材料組成物

㉒ 特願 昭61-22620

㉓ 出願 昭61(1986)2月4日

㉔ 発明者 西村 純 浦和市白幡5丁目2番13号 アデカ・アガス化学株式会社内

㉕ 出願人 アデカ・アガス化学 東京都荒川区東尾久8丁目4番1号
株式会社

㉖ 代理人 弁理士 羽鳥 修

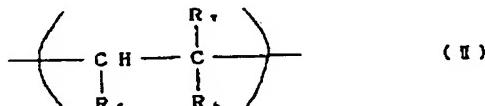
明細書

1. 発明の名称

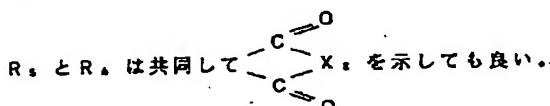
光安定性の改良された高分子材料組成物

2. 特許請求の範囲

高分子材料 100重量部に、下記一般式 (I)
 で表される繰り返し単位及び下記一般式 (II)
 で表される繰り返し単位を有する分子量 500~5
 0,000 のコポリマー 0.001~5 重量部を配
 合してなる、光安定性の改良された高分子材料組
 成物。

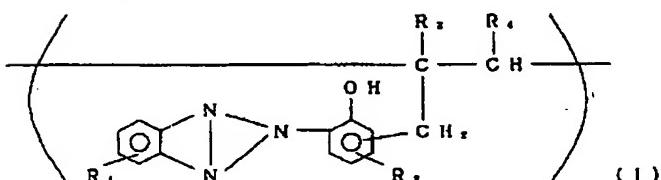


(式中、R₁ は水素原子、アルキル基又は
 $-CO-X_1-R_2$ を示し、
 R₂ は $-CO-X_1-R_3$ 又は
 $-CH_2-CH_2-CO-X_1-R_3$ を示し、
 $CO-X_1-R_3$
 R₃ は水素原子、アルキル基、 $-CO-X_1-R_2$
 又は $-CH_2-CH_2-CO-X_1-R_2$ を示し、また、



X₁ 及び X₂ は各々 $-O-$ 又は $-N(R_4)-$ を
 示し、R₁ 及び R₂ は各々 水素原子、アルキル基

又は $-Z-N(R_4)-$ を示し、Z は $-CH_2-$ 又は
 CH_2-CH_2-



(式中、R₁ は水素原子、ハロゲン原子又はアル
 キル基を示し、R₂ はアルキル基又はアラルキ
 尔基を示し、R₃ 及び R₄ は各々 水素原子又はアル
 キル基を示す。)

$\begin{array}{c} \text{C}_\text{H}_\text{—} \text{C} \\ | \quad \backslash \\ \text{R}_\text{11} \quad \text{C}_\text{H}_\text{—} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{C} \\ | \quad \backslash \\ \text{R}_\text{11} \end{array}$ を示し、 R_{11} は水素原子、オキシル、アルキル基又はアシル基を示し、 R_{11} はアルキル基を示す。)

以下、本発明の高分子材料組成物について詳述する。

本発明で用いられる前記コポリマーにおいて、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} で表されるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第2ブチル、第3ブチル、アミル、第3アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、第3オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、オクタデシル等が挙げられ、 R_2 で表されるアラルキル基としては、ベンジル、 α -メチルベンジル、 α 、 α -ジメチルベンジル等が挙げられる。

また、 R_{10} で表されるアシル基としては、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチロイル、アクリロイル、ベンゾイル等が挙げられる。

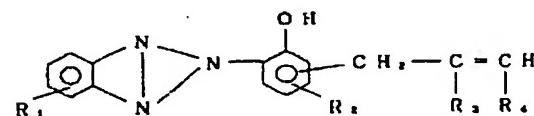
-ヒドロキシ-3-アリル-5-クミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-第3ブチル-5-アリルフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

これらのモノマーは、特公昭41-19179号公報に記載されている如く、公知の化合物であり、2-ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール化合物とアリルハライド化合物を複縛させた後、転移させることにより容易に製造し得る。

また、前記一般式(Ⅰ)で表される繰り返し單位を与えるモノマーは、式(Ⅰa)

$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ | \\ \text{C}_\text{H}_\text{—} \text{C} \\ | \quad \backslash \\ \text{R}_5 \quad \text{R}_6 \end{array}$ [式中、 R_5 、 R_6 及び R_7 は、前記一般式(Ⅰ)における場合と同じ。] で表される、 α 、 β -不飽和モノ～ポリカルボン酸及びそのエステル、アマイド、イミド又は無水物であり、上記 α 、 β -不飽和カルボン酸の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イソクロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、1-ブテン-2、3、

・本発明で用いられる前記コポリマーにおいて、前記一般式(Ⅰ)で表される繰り返し単位を与えるモノマーは、式(Ⅰa)



[式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、前記一般式(Ⅰ)における場合と同じ。]

で表されるものであり、その具体例としては、2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-4-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-メタリル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-メチルフェニル)-5-メチルベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-第3ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-第3オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-

-ヒドロキシ-3-アリル-5-クミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-クミルフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられ、上記エステルとしては、上記 α 、 β -不飽和カルボン酸のメチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、ドデシル-エステル等のアルキルエステル及び2、2、6、6-テトラメチル-4-ビペリジル、1、2、2、6、6-ペンタメチル-4-ビペリジル、9-アザ-3-エチル-8、8、10、10-テトラメチル-1、5-ジオキサスピロ(5、5)-3-ウンデシルメチル-エステル等のビペリジン環を有するエステルが挙げられ、上記アマイドとしては、上記 α 、 β -不飽和カルボン酸のメチルアミド、ブチルアミド、ジブチルアミド、オクチルアミド、第3オクチルアミド等のアルキルアミド及び2、2、6、6-テトラメチル-4-ビペリジル、N-ブチル-N-(2、2、6、6-テトラメチル-4-ビペリジル)アミド等のテトラメチルビペリジル基を有するアマイドが挙げられ、またイミドとしては、マレイミド、イタコンイミド、N-ブチルマレイミド、N-オクチルマレイミド、N-2、2、6、6-テトラメチ

ル-4-ビペリジルマレイミド等が挙げられる。

本発明で用いられる前記一般式(I)及び(I')で表される塗り返し単位を有するコポリマーは、前記一般式(Ia)で表されるベンゾトリアゾールモノマーと前記一般式(I'a)で表される α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体を、有機過酸化物或いはアゾニトリル化合物等の通常の重合開始剤を用いて重合させ、その後必要に応じて、エステル化或いはアマイド化することによって容易に製造することができる。

この場合、前記一般式(Ia)で表されるモノマーと前記一般式(I'a)で表されるモノマーとのモル比は、好ましくは1:50~50:1、更に好ましくは1:20~20:1の範囲から選択される。

また、本発明で用いられる前記コポリマーを製造する際に、更に小割合のスチレン、アルキルビニルエーテル、酢酸ビニル等の共重合可能な他のモノマーを共重合させても良い。

本発明で用いられる前記コポリマーは、その分子量が500未満であると、コポリマー自体の耐熱性が乏しく、加工条件下で揮発し易く、また50,000を超えると、高分子材料との相容性が悪くなる。

以下に本発明で用いられる前記コポリマーの合成例を示し、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの合成例によって制限を受けるものではない。

合成例1

2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール/無水マレイン酸共重合体の合成

2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール26.5g(0.1モル)、無水マレイン酸9.8g(0.1モル)及びアゾビス(イソブチロニトリル)3.63gをキシレン80mlに溶解し、窒素気流下80°Cで15時間攪拌した。

減圧下に脱溶媒した後、エタノール中で磨碎し、

白色固体の生成物(共重合体-1)を得た。

この生成物は、軟化点240~260°C、分子量約2500であり、赤外分光分析の結果、酸無水物に基づく吸収が1850cm⁻¹、1780cm⁻¹及び920cm⁻¹に、ベンゾトリアゾールに基づく吸収が1560cm⁻¹及び750cm⁻¹にそれぞれあり、また1640cm⁻¹の二重結合に基づく吸収が消失しており、目的物であることを確認した。

合成例2

共重合体-1のエステル化による2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール/マレイン酸ジブチル共重合体の合成

合成例1で得た共重合体-1 10g、ローブタノール15g及びパラトルエンスルホン酸0.5gをキシレンに溶解し、窒素気流下、水を除きながら6時間還流した。

水洗、乾燥後、微量の不溶物を識別し、滤液を脱溶媒後、エタノール中で磨碎し、白色粉末の生成物(共重合体-2)を得た。

この生成物は、軟化点290~300°C、分子量約3000であり、赤外分光分析の結果、エステルに基づく吸収が1720cm⁻¹にあり、また1850cm⁻¹、1780cm⁻¹及び920cm⁻¹の酸無水物に基づく吸収が消失しており、目的物であることを確認した。

合成例3

2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール/マレイン酸ジブチル共重合体の合成

2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール5.3g(0.02モル)、無水マレイン酸2.35g(0.024モル)及びジ第3ブチルバーオキサイド0.38gをキシレン10mlに溶解し、窒素気流下125°Cで18時間攪拌した。次いで、ジ第3ブチルバーオキサイド0.19g及び無水マレイン酸0.2g(0.002モル)を追加し、同温度で更に18時間攪拌した。

その後、パラトルエンスルホン酸0.2g及びn

-ブタノール5gを加え、還流下、水を除きながら6時間攪拌した。

水洗、乾燥後、微量の不溶物を識別し、滤液を脱溶媒し、微黄色ガラス状固体の生成物（共重合体-3）を得た。

この生成物は、軟化点50~60℃、分子量約3500であり、赤外分光分析の結果、エステルに基づく吸収が1720cm⁻¹に、ベンゾトリアゾールに基づく吸収が1560cm⁻¹及び750cm⁻¹にそれぞれあり、また1640cm⁻¹の二重結合に基づく吸収が消失しており、目的物であることを確認した。

合成例4~7

エステル化に用いるアルコールの種類を下表の如く代えた以外は合成例3と同様にして、下表に示す分子量のコポリマー（共重合体-4~7）をそれぞれ製造した。

共重合体番号	アルコールの種類	分子量
4	2-エチルヘキサノール	4,000
5	2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジノール	4,500
6	1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジノール	4,500
7	9-アザ-8,8,10,10-テトラメチル-3-エチル-1,5-ジオキサンビロ[5,5]-3-ウンデシルメタノール	7,000

合成例8

2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール/ジ-2-エチルヘキシルマレート共重合体の合成

2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール10.6g(0.04モル)、ジ-2-エチルヘキシルマレート13.6g(0.04モル)及びジ第3ブチルバーオキサイド2.4gをキシレンに溶解し、窒素気流下125℃で30時間攪拌した。

その後、還流下3時間攪拌し、減圧下に脱溶媒

し、分子量約2000の淡黄色液体の生成物（共重合体-8）を得た。

合成例9

2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール/メタクリル酸ブチル共重合体の合成

2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール26.5g(0.1モル)、メタクリル酸ブチル14.2g(0.1モル)及びアブリスイソブチロニトリル0.4gをベンゼン40mlに溶解し、窒素気流下、還流温度で12時間攪拌した。

この溶液を多量のエタノール中に注ぎ、生成した沈澱を識別し、軟化点250℃以上、分子量約20000の白色固体の生成物（共重合体-9）を得た。

合成例10~19

コポリマーの合成に用いるモノマーの種類及びモル比を下表の如く代えた以外は合成例4又は合成例5と同様にして、下表に示す分子量のコポリ

マー（共重合体-10~19）をそれぞれ製造した。

共重合	前記式(Ia)で表されるモノマー	前記式(Ib)で表されるモノマー	モル比	分子量
10	2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール	N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)マレイミド	1:1.3	2,500
11	同上	イタコン酸ジエチル	1:1.2	3,000
12	2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール	マレイン酸ジブチル	1:1.3	3,000
13	同上	イタコン酸ジ(2-エチルヘキシル)	1:1.5	3,500
14	2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-第3オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール	マレイン酸ジブチル	1:1.3	3,000
15	同上	マレイン酸ジ(ブチルアミド)	1:1.3	3,000

(前表の続き)

16	同上	1-ブテン-2,3,4-トリカルボン酸トリエチル	1:1	2,000
17	2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-クミルフェニル)ベンゾトリゾール	マレイン酸ジブチル	1:1.3	3,500
18	同上	マレイン酸ジ(2-エチルヘキシル)	1:1.3	2,500
19	同上	イタコン酸ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジルアミド)	1:1.2	2,500

本発明は、前記一般式(I)で表される繰り返し単位及び前記一般式(II)で表される繰り返し単位を有するコポリマーを高分子材料に添加してその安定性、特に光安定性を改善するものであり、その添加量は、通常、高分子材料100重量部に対し0.001~5重量部、好ましくは0.01~3重量部である。

クリル酸エステル共重合体、塩化ビニル—マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル—メタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル—アクリロニトリル共重合体、内部可塑化ポリ塩化ビニル等の含ハロゲン合成樹脂、石油樹脂、クマロン樹脂、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ステレン又は α -メチルステレンと他の単量体（例えば無水マレイン酸、ブタジエン、アクリロニトリル等）との共重合体、アクリロニトリル—ブタジエン—ステレン共重合体、アクリル酸エステル—ブタジエン—ステレン共重合体、メタクリル酸エステル—ブタジエン—ステレン共重合体、ポリメチルメタクリレート等のメタクリレート樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の直鎖ポリエステル、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリウレタン、縮環系樹脂、或いはフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、

本発明における安定性改善の対象となる高分子材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-3-メチルブテン等の ω -オレフィン重合体又はエチレン—酢酸ビニル共重合体、エチレン—プロピレン共重合体等のポリオレフィン及びこれらの共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ臭化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、臭素化ポリエチレン、塩化ゴム、塩化ビニル—酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル—エチレン共重合体、塩化ビニル—プロピレン共重合体、塩化ビニル—ステレン共重合体、塩化ビニル—イソブチレン共重合体、塩化ビニル—塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル—ステレン—アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル—ブタジエン共重合体、塩化ビニル—イソブレン共重合体、塩化ビニル—塩素化プロピレン共重合体、塩化ビニル—塩化ビニリデン—酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル—ア

エボキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等を挙げることができる。更に、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、アクリロニトリル—ブタジエン共重合ゴム、ステレン—ブタジエン共重合ゴム等のゴム類やこれらの樹脂のブレンド品であってもよい。また、過酸化物或いは放射線等によって架橋させた架橋ポリエチレン等の架橋重合体及び発泡剤によって発泡させた発泡ポリスチレン等の発泡重合体も包含される。

本発明の組成物に更にフェノール系の抗酸化剤を添加することによってその酸化安定性を一層改善することができる。このフェノール系抗酸化剤としては、例えば、2,6-ジ- α -第3ブチル-p-クレゾール、2,6-ジフェニル-4-オクトキシフェノール、ステアリル-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)チオグリコレート、ステアリル- β -(4-ヒドロキシ-3,5-ジ- α -第3ブチルフェニル)プロピオネート、ジステアリル-3,5-ジ- α -第3ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2,4,6-トリ

ス (3', 5'—ジ—第3ブチル—4—ヒドロキシベンジルチオ) 1, 3, 5,—トリアジン、ジステアリル (4—ヒドロキシ—3—メチル—5—第3ブチル) ベンジルマロネート、トリエチレングリコールビス (3—第3ブチル—4—ヒドロキシ—5—メチルフェニルプロピオネット)、3, 9—ビス (1, 1—ジメチル—2—(3—第3ブチル—4—ヒドロキシ—5—メチルフェニルプロピオニルオキシ) エチル) —2, 4, 8, 10—テトラオキサスピロ (5, 5) ウンデカン、2, 2'—メチレンビス (4—メチル—6—第3ブチルフェノール)、ビス (3, 5—ビス (4—ヒドロキシ—3—第3ブチルフェニル) ブチリックアシド) グリコールエステル、4, 4'—ブチリデンビス (6—第3ブチル—m—クレゾール)、2, 2'—エチリデンビス (4, 6—ジ—第3ブチルフェノール)、2, 2'—エチリデンビス (4—第2ブチル—6—第3ブチルフェノール)、1, 1, 3—トリス (2—メチル—4—ヒドロキシ—5—第3ブチルフェニル) プタン、ビス (2—第

3ブチル—4—メチル—6—(2—ヒドロキシ—3—第3ブチル—5—メチルベンジル) フェニル) テレフタレート、1, 3, 5—トリス (2, 6—ジメチル—3—ヒドロキシ—4—第3ブチル) ベンジルイソシアヌレート、1, 3, 5—トリス (3, 5—ジ—第3ブチル—4—ヒドロキシベンジル) —2, 4, 6—トリメチルベンゼン、テトラキス (メチレン—3—(3, 5—ジ—第3ブチル—4—ヒドロキシフェニル) プロピオネット) メタン、1, 3, 5—トリス (3, 5—ジ—第3ブチル—4—ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5—トリス [(3, 5—ジ—第3ブチル—4—ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] イソシアヌレート、2—オクチルチオ—4, 6—ジ (4—ヒドロキシ—3, 5—ジ—第3ブチル) フェノキシ—1, 3, 5—トリアシン、4, 4'—チオビス (6—第3ブチル—m—クレゾール) 等が挙げられる。

本発明の組成物に更に硫黄系の抗酸化剤を加えてその酸化安定性の改善をはかることができる。

この硫黄系抗酸化剤としては、例えば、ジラウリル、ジミリストル、ジステアリル等のジアルキルチオジプロピオネット及びブチル—オクチル—ラクリル—、ステアリル—等のアルキルチオプロピオン酸の多価アルコール (例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート) のエステル (例えばペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネット) が挙げられる。

本発明の組成物に更にホスファイト等の含リン化合物を添加することによってその耐光性及び耐熱性を一層改善することができる。この含リン化合物としては、例えば、トリオクチルホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチル—ジフェニルホスファイト、トリス (2, 4—ジ—第3ブチルフェニル) ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス (モノ・ジ混合ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、ジステアリンペンタエリスリトール

ジホスファイト、ヘキサ (トリデシル) —1, 1, 3—トリス (2—メチル—5—第3ブチル—4—ヒドロキシフェニル) プタントリホスファイト、テトラ (C₁₂~C₁₈混合アルキル) —4, 4'—イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラ (トリデシル) —4, 4'—ブチリデンビス (3—メチル—6—第3ブチルフェノール) ジホスファイト、ビス (オクチルフェニル) ·ビス [4, 4'—ブチリデンビス (3—メチル—6—第3ブチルフェノール)] ·1, 6—ヘキサンジオールジホスファイト、フェニル·4, 4'—イソプロピリデンジフェノール·ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 4—ジ—第3ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 6—ジ—第3ブチル—4—メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ジ (ノニルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、4, 4'—イソプロピリデンビス (2—第3ブチルフェノール) ·ジ (ノニルフェニル) ホスファイト、9, 10—ジ—ハイドロ

—9—オキサ—10—フォスファフェナシスレシ、—10—オキサイド、テトラキス(2, 4—ジ—第3ブチルフェニル)—4, 4'—ビフェニレンジボスホナイト等が挙げられる。

本発明の組成物に他の光安定剤を添加することによってその耐光性をさらに改善することができる。この光安定剤としては、例えば、2—ヒドロキシ—4—メトキシベンゾフェノン、2—ヒドロキシ—4—n—オクトキシベンゾフェノン、2, 2'—ジ—ヒドロキシベンゾフェノン、2, 4—ジヒドロキシベンゾフェノン等のヒドロキシベンゾフェノン類、2—(2'—ヒドロキシ—3'—t—ブチル—5'—メチルフェニル)—5—クロロベンゾトリアゾール、2—(2'—ヒドロキシ—3', 5'—ジ—t—ブチルフェニル)—5—クロロベンゾトリアゾール、2—(2'—ヒドロキシ—5'—メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2—(2'—ヒドロキシ—3', 5'—ジ—t—アミルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール類、フェニルサ

ルシレート、p—t—ブチルフェニルサリシレート、2, 4—ジ—t—ブチルフェニル—3, 5—ジ—t—ブチル—4—ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル—3, 5—ジ—t—ブチル—4—ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート類、2, 2'—チオビス(4—t—オクチルフェノール)N1塩、(2, 2'—チオビス(4—t—オクチルフェノラート))—n—ブチルアミンN1、(3, 5—ジ—t—ブチル—4—ヒドロキシベンジル)ホスホン酸モノエチルエステルN1塩等のニッケル化合物類、 α —シアノ— β —メチル— β —(p—メトキシフェニル)アクリル酸メチル等の置換アクリロニトリル類、N—2—エチルフェニル—N'—2—エトキシ—5—第3ブチルフェニルシユウ酸ジアミド、N—2—エチルフェニル—N'—2—エトキシフェニルシユウ酸ジアミド等のシユウ酸ジアニド類、及び2, 2, 6, 6—テトラメチル—4—ビペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6—テトラメチル—4—ビペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6—ベ

ンタメチル—4—ビペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6—ベンタメチル—4—ビペリジル)—2—ブチル—2—(3, 5—ジ—第3ブチル—4—ヒドロキシベンジル)マロネート、テトラキス(2, 2, 6, 6—テトラメチル—4—ビペリジル)—1, 2, 3, 4—ブタンテトラカルボキシレート、ビス(2, 2, 6, 6—テトラメチル—4—ビペリジル)—ジ(トリデシル)—1, 2, 3, 4—ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6—ベンタメチル—4—ビペリジル)—ジ(トリデシル)—1, 2, 3, 4—ブタンテトラカルボキシレート、N—ヒドロキシエチル—2, 2, 6, 6—テトラメチル—4—ヒドロキシビペリジン/コハク酸ジメチル縮合物、2—第3オクチルアミノ—4, 6—ジクロロトリアジン/1, 6—ビス(2, 2, 6, 6—テトラメチル—4—ビペリジルアミノ)ヘキサン縮合物、1, 6—ビス(2, 2, 6, 6—テトラメチル—4—ビペリジルアミノ)ヘキサン/1, 2—ジプロモエタン縮合物、2, 2, 4, 4—テ

トラメチル—7—オキサ—3, 20—ジアザジスピロ(5, 1, 11, 2)ヘンエイコサン—21—オン、3, 9—ビス(1, 1—ジメチル—2—トリス(2, 2, 6, 6—テトラメチル—4—ビペリジルオキシカルボニル)ブチルカルボニルオキシエチル)—2, 4, 8, 10—テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン、3, 9—ビス(1, 1—ジメチル—2—トリス(1, 2, 2, 6, 6—ベンタメチル—4—ビペリジルオキシカルボニル)ブチルカルボニルオキシエチル)—2, 4, 8, 10—テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン、1, 3, 8—トリアザ—3—ドデシル—8—アセチル—7, 7, 9, 9—テトラメチルスピロ(4, 5)デカン—2, 4—ジョン、1, 5, 8, 12—テトラキス(4, 6—ビス(N—ブチル—N—(2, 2, 6, 6—テトラメチル—4—ビペリジル)アミノ))—1, 3, 5—トリアジン—2—イル)ドデカン等のヒンダードアミン化合物が挙げられる。

その他必要に応じて、本発明の組成物には重金属

属不活性化剤、遮蔽剤、金属石けん、有機錫化合物、可塑剤、エポキシ化合物、顔料、充填剤、発泡剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、加工助剤等を包含させることができる。

本発明によって安定化された高分子材料は極めて多様な形で、例えば、フィルム、織維、テープ、シート、各種成型品として使用でき、また、塗料、ラッカー用結合剤、接着剤、バテ及び写真材料における基材としても用いることができる。

(実施例)

次に本発明を実施例によって具体的に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

実施例 1

<配合>

ポリプロピレン	100	重量部
ステアリン酸カルシウム	0.2	
ベンタエリスリトールテトラキス(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)エニルプロピオネート	0.1	
安定剤 (下記表-1参照)	0.2	

実施例 2

本発明の組成物に更にヒンダードアミン系の光安定剤を併用した時の効果をみるために、次の配合により、実施例1と同様にしてシートを作成した。

このシートを用いて、高圧水銀ランプによる耐光性試験を行った。その結果を下記表-2に示す。

<配合>

ポリプロピレン	100	重量部
ステアリン酸カルシウム	0.2	
ベンタエリスリトールテトラキス(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)エニルプロピオネート	0.1	
共重合体-3	0.1	
ヒンダードアミン系光安定剤 (下記表-2参照)	0.1	

上記配合にて厚さ0.3mmのプレスシートを作成し、このシートについて高圧水銀ランプを用いての耐光性試験を行った。また、80℃の热水に48時間浸漬後のシートについても耐光性試験を行った。その結果を下記表-1に示す。

表-1

No.	安 定 剂	耐 光 性	
		オリジ ナル シート	48時間 浸漬 シート
比較例		時間	時間
1-1	2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール	420	280
実施例			
1-1	共重合体-3	550	480
1-2	共重合体-4	510	460
1-3	共重合体-5	630	570
1-4	共重合体-8	500	430
1-5	共重合体-11	520	460
1-6	共重合体-14	520	460
1-7	共重合体-17	500	450

表-2

No.	ヒンダードアミン系光安定剤	耐光性	
		時間	
比較例			
2-1	ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート(但し、共重合体-3に代え、2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール0.1重量部使用)	450	
2-2	なし(但し、共重合体-3に代え、2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール0.2重量部使用)	420	
2-3	ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート0.2重量部使用(但し、共重合体-3なし)	350	
実施例			
2-1	なし(但し、共重合体-3 0.2重量部使用)	550	
2-2	ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート	920	
2-3	テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート	950	
2-4	ビス(1,2,2,6,6-ベンタメチル-4-ビペリジル)-ジ(トリデシル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート	940	

(表-2の続き)

2-5	N-ヒドロキシエチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシペリジン/コハク酸ジメチル縮合物	860
2-6	2-第3オクチルアミノ-4,6-ジクロロトリアジン/1,6-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ペリジルアミノ)ヘキサン縮合物	900
2-7	1,6-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ペリジルアミノ)ヘキサン/ジプロモエタン縮合物	920

実施例3

通常の安定剤は樹脂の高温加工時に揮発、分解等によりその効果が著しく失われることが知られている。

本実施例では押し出し加工を繰り返し行うことにより高温加工による影響を確かめた。

次の配合により樹脂と添加剤をミキサーで5分間混合した後、押し出し機でコンパンドを作成した(シリンドー温度230℃、240℃、ヘッドダイス温度250℃、回転数20rpm)。押し出

しを5回繰り返し行った後このコンパンドを用いて試験片を射出成形機で作成した(シリンドー温度240℃、ノズル温度250℃、射出圧475kg/cm²)。

得られた試験片を用いて高压水銀ランプで耐光性試験を行った。また、押し出し1回のものについても同様に試験した。その結果を下記表-3に示す。

<配合>

エチレン—プロピレン共重合樹脂100	重量部
ステアリン酸カルシウム	0.2
ステアリル-β-3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオネット	0.1
ジラウリルチオジプロピオネット	0.2
安定剤(下記表-3参照)	0.2

表-3

No.	安 定 剂	耐 光 性	
		押出し 1 回	押出し 5 回
比較例		時間	時間
3-1	2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール	310	220
実施例			
3-1	共重合体-2	440	390
3-2	共重合体-3	470	430
3-3	共重合体-6	550	500
3-4	共重合体-10	520	460
3-5	共重合体-12	420	370
3-6	共重合体-16	400	340
3-7	共重合体-18	420	360

実施例4

<配合>

ポリエチレン	100	重量部
ステアリン酸カルシウム	1.0	
テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネット]メタン	0.1	
ジステアリルチオジプロピオネット	0.3	
安定剤(下記表-4参照)	0.2	

上記配合物を混練後プレスして厚さ0.5mmのシートを作成した。このシートを用いてウエザオメーター中で耐光性を測定し、脆化するまでの時間を測定した。その結果を下記表-4に示す。

表一4

No.	安 定 剂	耐光性
比較例 4-1	2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール	時間 830
実施例 4-1	共重合体-2	1280
4-2	共重合体-7	1240
4-3	共重合体-8	1150
4-4	共重合体-13	1100
4-5	共重合体-15	1070
4-6	共重合体-19	1260

実施例5

<配 合 >	重量部
ポリ塩化ビニル(ビニカ37H)	100
ジ-2-エチルヘキシルフタレート	4.5
トリクロジルホスフェート エボキシ樹脂(エピコート828)	5 3
ステアリン酸バリウム	0.3
バリウムノニルフェネート	0.3
ステアリン酸亜鉛	0.6
オクチルジフェニルホスファイト	0.5
ソルビタンモノバルミテート	2.0
メチレンビスステアリルアミド	0.3
安定剤(下記表-5参照)	0.1

上記配合により、温幅ロールで厚さ0.1mmのフィルムを作成した。このフィルムを用いてウエザオメーター中の耐候性試験を行った。その結果を下記表-5に示す。

表一5

No.	安 定 剂	耐候性
比較例 5-1	2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール	時間 1600
実施例 5-1	共重合体-1	2000
5-2	共重合体-3	2200
5-3	共重合体-6	2400
5-4	共重合体-9	1900
5-5	共重合体-11	2100
5-6	共重合体-14	2000
5-7	共重合体-17	2200

実施例6

<配 合 >	重量部
ABS樹脂	100
4,4'-ブチリデンビス(2-第3ブチル- α -クレゾール)	0.1
安定剤(下記表-6参照)	0.25

上記配合物をロール練り後プレスして厚さ3mmのシートを作成した。このシートを用いてウエザオメーター中で800時間照射後の抗張力残率を測定した。その結果を下記表-6に示す。

表一6

№	安 定 剂	抗電力 残率
比較例		
6-1	2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール	49
実施例		
6-1	共重合体-2	74
6-2	共重合体-4	75
6-3	共重合体-8	71
6-4	共重合体-12	74
6-5	共重合体-15	70
6-6	共重合体-18	72

実施例7

<配 合 >

ポリウレタン樹脂 (旭電化製U-100)	100 重量部
ステアリン酸バリウム	0.7
ステアリン酸亜鉛	0.3
2,6-ジ-第3ブチル-p-クレゾール	0.1
安定剤(下記表-7参照)	0.5

上記配合物を70℃で5分間ロール上で混練し、120℃で5分間プレスして厚さ0.5mmのシートを作成した。このシートを用いてフェードメーターにて50時間照射後の伸び残率を測定した。その結果を下記表-7に示す。

表一7

№	安 定 剂	伸び 残率
比較例		
7-1	2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール	56
実施例		
7-1	共重合体-3	75
7-2	共重合体-5	82
7-3	共重合体-10	80
7-4	共重合体-13	74
7-5	共重合体-14	72
7-6	共重合体-19	80

実施例8

本発明の安定剤成分(コポリマー)は塗料用の光安定剤としても有用である。本実施例においては金属顔料を含有するベースコート及び透明なトップコートからなる二層金属光沢塗料についてその効果をみた。

a) ベースコート塗料

メタクリル酸メチル100g、アクリル酸ローブチル66g、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル30g、メタクリル酸4g、キシレン80g及びn-ブタノール20gをとり、110℃に加热攪拌しながらアゾビスイソブチロニトリル2g、デシルメルカプタン0.5g、キシレン80g及びn-ブタノール20gからなる溶被を3時間で滴下した。その後同温度で2時間攪拌し、樹脂固形分50%のアクリル樹脂溶液を調整した。

上記アクリル樹脂溶液1.2重量部、ブトキシ化メチロールメラミン(三井東圧社製:ユーバン20SE60;樹脂固形分60%)2.5重量部、セルロースアセテートブチレート樹脂(20%酢酸

表一8

ブチル溶液) 5.0 重量部、アルミニウム顔料(東洋アルミニウム社製: アルペースト 1123N)
5.5 重量部、キシレン 1.0 重量部、酢酸ブチル 2.0 重量部及び鋼フタロシアニンブルー 0.2 重量部をとりベースコート塗料とした。

b) トップコート塗料

上記アクリル樹脂溶液 4.8 重量部、ブトキシ化メチロールメラミン 1.0 重量部、キシレン 1.0 重量部、ブチルグリコールアセテート 4 重量部及び安定剤(下記表-8 参照) 0.15 重量部(固形分に対し 0.5%) をとり、トップコート塗料とした。

プライマー処理した鋼板にベースコート塗料を乾燥膜厚が 20 μ になるようにスプレーし、10 分間放置後トップコート塗料を乾燥膜厚が 30 μ になるようにスプレーした。15 分間放置後 14.0 ℃ で 30 分間焼付し試片とした。

上記試片をウエザオメーターに入れ塗膜のワレの発生するまでの時間を測定した。その結果を下記表-8 に示す。

番	安 定 剤	ワレ発生時間
比較例 8-1	2-(2-ヒドロキシ-3-アリル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール	時間 2100
実施例 8-1	共重合体-1	2800
8-2	共重合体-3	3100
8-3	共重合体-6	3400
8-4	共重合体-9	2700
8-5	共重合体-11	3000
8-6	共重合体-16	2700
8-7	共重合体-17	3000

特許出願人 アデカ・アーガス化学株式会社

代理人弁理士 羽鳥 健



手 球 换 正 書

昭和 62 年 4 月 6 日

特許庁長官 黒田 明 雄 殿



1. 事件の表示

特願昭 61-22620 号

2. 発明の名称

光安定性の改良された高分子材料組成物

3. 换正をする者

事件との関係 特許出願人

アデカ・アーガス化学株式会社

4. 代理 人

東京都港区赤坂九丁目 6 番 29 号

パシフィック乃木坂 601 号

⑧ 107 番 03 (479) 253-1

(7653) 弁理士 羽鳥 健



5. 换正命令の日付

自発換正(出願日から 1 年 3 月以内の換正)

6. 换正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄。

7. 换正の内容

⑩ 第 7 頁下から 7 行の「オクタデシル」の後に「、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-ヒドロキシプロピル」を加入。



以上